Über

Furan- und Hydrofuran-Verbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der hohen philosophischen Fakultät
der Georg-August-Universität zu
Göttingen. : : : Vorgelegt von

HERMANN SORGE
aus Berlin.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Göttingen 1915.
Druck der Dieterich'schen Univ.-Buchdruckerei von W. Fr. Kaestner.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1914.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Dem Andenken meines Vaters

Ingenieur Richard Sorge

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen, mit Ausnahme des S.-S. 1913, von November 1912 bis Pfingsten 1914 auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. H. Wienhaus ausgeführt.

Herrn Dr. Wienhaus danke ich herzlich für das mir dauernd bewiesene Wohlwollen und für die immer bereite Hilfe bei der Ausführung meiner Arbeit.

Auch Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach möchte ich hier meinen verbindlichsten Dank ausdrücken für das meinem Studium stets entgegengebrachte wohlwollende Interesse.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung 7
Theoretischer Teil 12
a. Bisherige Reduktionsversuche am Furanring 12
b. Meine Untersuchungen 16
Experimenteller Teil 26
A. Endgültiger Nachweis der Identität des nach Düll-Kiermayer unmittelbar und des nach Fenton aus Brommethylfurfurol gewonnenen Oxymethylfurfurols 26
B. Reduktionsversuche am Brom- und Chlormethylfurfurol 30
C. Reduktionsversuche an der Oxymethylbrenzschleimsäure 37
D. Reduktionsversuche an der Brenzschleimsäure 39
1. Darstellung der Tetrahydrobrenzschleimsäure . . 39
2. Eigenschaften 41
3. Salze 42
4. Ester 46
5. Chlorid 47
6. Amid 49
7. Anilid 51
Zusammenfassung 53

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0042

Einleitung.

Die Furanreihe hängt eng zusammen mit der großen Gruppe der Kohlenhydrate. Dies zeigt schon die Entstehung des Furfurols bei der Destillation von Kleie[1]), Zucker[2]), Gummi-Arabicum[3]), Arabinose[3]), Holz[4]), Cellulose[5]) mit Salz- oder Schwefelsäure, des Methylfurfurols bei der entsprechenden Behandlung von Methylpentosen und Methylpentosanen und bei der Holzdestillation[6]), des Oxymethylfurfurols aus Rohrzucker[7]) und Cellulose[5]) und der Brenzschleimsäure[8]) und Dehydroschleimsäure[9]) aus den entsprechenden Zuckersäuren.

---

1) Fownes, A. *54*, 52 (1845).

2) Döbereiner, A. *3*, 141 (1832); K. Förster, B. *15*, 230, 322 (1882).

3) Stone, Tollens, A. *249*, 227 (1888).

4) Hill, Am. *3*, 33 (1881).

5) Erdmann und Schäfer, B. *43*, 2398 (1910).

6) Hill, Jennings, Am. *15*, 161 (1893).

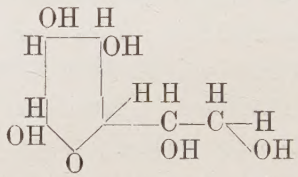
7) Düll, Chem. Zeit., 1895, I, 217; Kiermayer 1003.

8) Houton, A. ch. (2) *9*, 365; Heinzelmann, A. *193*, 184 (1878); Tiemann, B. *17*, 249 (1884).

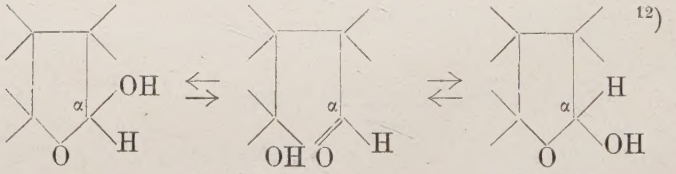
9) Heinzelmann, A. *193*, 184 (1878); Seelig, B. *12*, 1081 (1879); Klinkhardt, J. pr. (2) *25*, 41 (1882); E. Fischer, B. *24*, 2139 (1891); Tiemann, Haarmann, B. *19*, 1273 (1886); Sohst, Tollens, A. *245*, 20 (1888); Schrötter, M. *9*, 443 (1888).

Auch das Vorkommen des Furans und Methylfurans (Sylvans)[1]) im Holzteeröl, und des Furfurols in vielen ätherischen Ölen[2]) muß man auf den Zerfall von Kohlenhydraten zurückführen.

Neben diesen genetischen Beziehungen besteht noch eine nahe strukturchemische Verwandtschaft zwischen den beiden Körperklassen, die Bernhard Tollens[3]) als Erster durch die Laktonformel des Traubenzuckers zum Ausdruck gebracht hat. Zu allgemeiner Geltung ist diese Auffassung aber erst gekommen, als



in neuerer Zeit durch die Lehre der Tautomerie und speziell durch den Begriff der Oxo-Cyklo-Desmotropie[4]) verständlich wurde, wie eine Hydroxylgruppe in Alpha-Stellung zum Brückensauerstoff als Carbonyl reagieren kann.

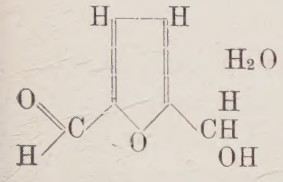


1) Atterberg, B. *13*, 881 (1880).

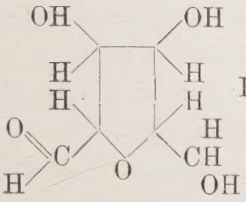
2) Gildemeister, Äth. Öle, 2. Aufl., I, 448: Erdmann, J. pr. (2) *56*, 154 (1897), B. *35*, 1852 (1902); Furfurol und Furfuralkohol im Kaffeeöl.

3) Meyer-Jacobson, I, 2, 941 (1913); Tollens, B. *16*, 923 (1883).

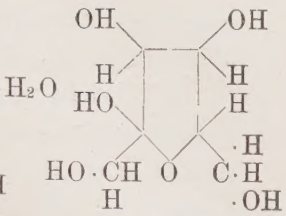
4) Meyer-Jacobson, I, 2, 927.



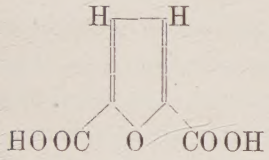
Oxymethylfurfurol.



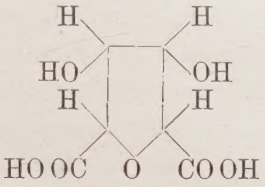
Chitose.



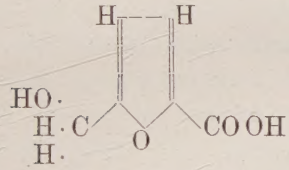
Lävulose.



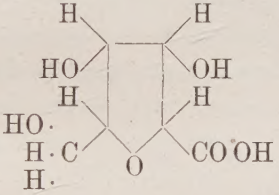
Dehydroschleimsäure.



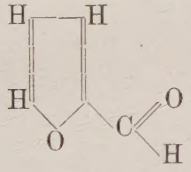
Isozuckersäure.



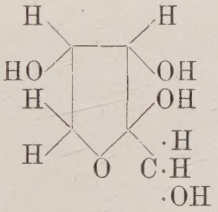
Oxymethylbrenzschleimsäure.



Chitonsäure.



Furfurol.



Pentose.

Gestützt wird diese Halbacetalformulierung durch die schon lange bekannte Erscheinung der Mutarotation und das Auftreten verschiedener Modifikationen

bei einigen Zuckern die durch Krystallisation ineinander übergeführt werden können.

Vergleicht man nun solche Formeln einiger Kohlenhydrate mit den aus ihnen durch Wasserabspaltung entstandenen Furanderivaten, so drängt sich der Gedanke auf, die Lävulose oder andere Zucker durch Wasseranlagerung an das Oxymethylfurfurol oder andere Furankörper aufzubauen. Praktisch ist diese Wasseranlagerung bisher unausführbar geblieben; dagegen sind jetzt, wie in dieser Arbeit näher ausgeführt wird, die Wasserstoffanlagerungsprodukte leicht zugänglich geworden; da in diesen Köpern nur noch bestimmte H-Atome durch OH-Gruppen ersetzt gedacht zu werden brauchen, damit die Formeln der Kohlenhydrate erscheinen, muß man die Tetrahydrofurane als Stammkörper einer großen Anzahl wichtiger Naturprodukte auffassen, und hierin liegt ihre Bedeutung.

Andererseits wird es nicht schwer fallen, von den Hydrofuranderivaten zu Substanzen mit offener Kette zu gelangen; als Nebenprodukte hat man solche auch schon bei der Nickelhydrierung des Furans und des Furylalkohols erhalten. Vom Standpunkt des Physiologen aus bedeutet das einen neuen Übergang von den Zuckern zu den Fetten, der im Organismus leicht, im Laboratorium aber bisher nur in mühsamen Reaktionsfolgen oder durch gewaltsame Eingriffe (Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor unter Druck) zustandegebracht wird. Emil Fischer[1]) sagte, nachdem er mit Kurt Hess und Alex Stahlschmidt einen Weg vom Traubenzucker zur Oxypyridincarbonsäure

1) B. *45*, 2458 (1912).

aufgefunden hatte: „Da aber die Kohlenhydrate direkt oder indirekt das Baumaterial für zahllose Produkte des Pflanzenkörpers sind, so bieten alle Brücken, die wir von dort zu anderen Körperklassen schlagen, selbst dann noch ein Interesse, wenn die dazu verwandten Mittel so brutaler Natur sind, daß sie für Vorgänge in der Lebewelt gar nicht in Betracht kommen können".

Wenn das der erfolgreichste Synthetiker im Gebiete der Zucker-, Purin- und Eiweißstoffe ausspricht, dann hat auch die von mir verwirklichte Zwischenphase auf ein solches Interesse Anspruch, umsomehr, als es sich bei den im folgenden beschriebenen Versuchen nur um eine milde Reaktion, eine katalytisch angeregte Wasserstoffanlagerung bei gewöhnlicher Temperatur handelt, die der Organismus, der doch erstaunliche Reduktionswirkungen hervorbringt, ohne Zweifel auch leisten kann.

Theoretischer Teil.

Unsere Kenntnisse über die Tetrahydrofuranderivate sind noch ganz unvollkommen und systemlos und beschränken sich mit wenigen Ausnahmen nur auf diejenigen Homologen des Tetramethylenoxyds, die in keinem unmittelbaren Zusammenhang mit Naturkörpern gebracht werden können. Dies sind außer dem Tetrahydrofuran[1] selbst zwei Methyl-[2], zwei Dimethyl-[3], ein Tetramethyl-[4] und ein Dimethyl-diäthyl-tetrahydrofuran und dann kompliziertere Körper, wie das Diphenyl-[5] und das α-Phenyl-α-benzoyl-α'-oxy-β-phenyltetrahydrofuran[6], die alle durch Ringschluß aus aliphatischen Körpern gewonnen wurden. Ähnliche Verbindungen sind auch durch die Arbeiten von Paal[8])

1) N. Demjanow, B. *25*, R 912 (1892).

2) W. H. Perkin und P. C. Freer, B. *19*, 2566 (1886); A. Lipp, B. *22*, 2567 (1889); Harries, A. *383*, 170 (1911).

3) Wurtz, Ann Chim. phys. (4) *3*, 129 (1864); Duden und R. Lemme, B. *35*, 1336 (1902); Ickyll, Ztschr. f. Chemie 1871, 36; Sabatier und Mailhe, C. r. d. l'Acad. *144*, 1086 (1907); L. Henry, C. r. d. l'Acad. *143*, 1221 (1906).

4) Pogorzelsky, C. 1899, I, 778.

5) Wasiljew, C. 1899, I, 775

6) Perkin, B. [illegible], Ref. 774 (1890); L. Kapf und C. Paal, B. *21*, [illegible] 1888

7) Garner, Am. Chem., J. *32*, 600 (1904).

8) Paal, B. *17*, 912, 2759 (1882).

und Fittig[1]) bekannt geworden. Letzterer stellte sogar gelegentlich der Beschreibung seiner Dimethylhydrobrenzschleimsäure die Tetrahydrobrenzschleimsäure als Stammkörper der neuen Furancarbonsäure auf und zeichnete ihre Formel dazu. Die Säure selbst aber blieb ihm, wie auch manchem anderen Chemiker vor und nach ihm unerreichbar.

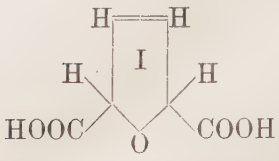
Ebenso unbekannt blieben trotz aller Versuche die Tetrahydride derjenigen Furankörper, die durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden Zuckern entstehen, d. h. die Tetrahydride des Furfurols, Methylfurfurols und Oxymethylfurfurols, sowie deren Alkohole und Säuren, die alle, wie schon oben gezeigt wurde, durch ihre Beziehungen zu den Kohlenhydraten besonderes Interesse verdienen. Da man zu diesen wichtigen Verbindungen durch Ringschluß nicht gelangen konnte, versuchten einige Forscher einen anderen Weg, nämlich die Reduktion der Furane zu den entsprechenden Hydrofuranen.

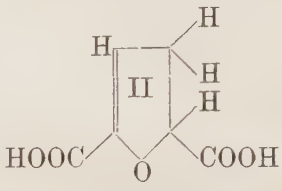
Den ersten derartigen erfolgreichen Versuch stellten Fittig[2]) und Heinzelmann[3]) an, welche die von ihnen entdeckte Dehydroschleimsäure mit Natriumamalgam zu reduzieren versuchten. Sie erhielten eine Dihydrofurandicarbonsäure (Formel I), die Hill und Wheeler[4]) durch Kochen mit Alkali in die isomere Säure (Formel II) umwandelten, welche sich jetzt mit

---

1) Fittig, A. *303*, 168 (1898).
2) Fittig, B. *9*, 1198 (1876).
3) Heinzelmann, A. *193*, 184 (1878).
4) H. B. Hill und A. S. Wheeler, Am. Chem., J. *25*, 463 (1901).

Natriumamalgam leicht bis zur Tetrahydrofurandicarbonsäure[1]) weiter reduzieren läßt.





Dies ist der einzige Fall geblieben, wo man durch Reduktion eines einfachen Furan-[2]) in befriedigender Weise zu dem entsprechenden Hydrofuran-Körper gelangen konnte; wohl hat A. Bourguignon[3]) aus Furan nach der Methode von Sabatier und Senderens nach sechsstündiger Reduktion bei 170° neben Butylalkohol, unverändertem Furan und verschiedenen Kohlenwasserstoffen auch Tetrahydrofuran erhalten können, doch nur in ganz unbefriedigender Ausbeute und Reinheit. Nach derselben Methode reduzierten Padoa und Ponti[4]) Furylalkohol, erhielten aber keinen Tetrahydrofurylalkohol, sondern Methyltetrahydrofuran neben Methylfuran, Pentanol-2 und (durch Dehydrierung) Methylpropylketon.

Alle übrigen Versuche, Furane auf irgend eine Weise zu reduzieren, scheiterten völlig. So konstatierten Schmelz und Beilstein[5]) 1864 als Erste, daß Brenzschleimsäure von Natriumamalgam nicht verändert

1) H. B. Hill und Russe, Am. Chem. J. *33*, 372 (1905).

2) Furankörper mit negativem Phenyl als Substituenten scheinen eine Ausnahme zu bilden; so konnte C. Paal Methylphenylfuran mit Na-Amalgam reduzieren. C. Paal, B. *17*, 2760 (1884).

3) A. Bourguignon, Bull. Soc. chim. Belgique *22*, 87 (1908).

4) Padoa und Ponti, Atti R. Acad. *15*, II, 610 (1907).

5) Schmelz und Beilstein, A. Spl. *3*, 280 (1865).

wird. Stalmann und Kolbe[1]) aber berichteten, daß durch Einwirkung von Natriumamalgam auf „Furfurinsäure Furfurinsäurealkohol $C_5H_6O_2$“ entstände[2]).

B. Tollens, der gemeinsam mit P. A. Yoder[3]) sehr eingehende Versuche zur Reduktion der Brenzschleimsäure angestellt hat, konnte weder mit Natriumamalgam, noch mit Aluminiumfeile, Zink oder Zinn in teils alkalischer, teils salz- oder schwefelsaurer Lösung zum Ziele gelangen. Er erhielt stets unveränderte Brenzschleimsäure zurück. Erst in allerneuester Zeit ist es E. Fischer[4]) gelungen, eine langsame Einwirkung von Natriumamalgam auf Brenzschleimsäure in schwach alkalischer Lösung zu erzielen. Ob hierbei entgegen den Erfahrungen von Tollens Dihydrobrenzschleimsäure entsteht, ist von E. Fischer nicht weiter untersucht worden, nachdem er durch eine briefliche Mitteilung und kurze Veröffentlichung[5]) von dem Hauptresultat meiner Arbeiten erfuhr. Aber auch dann, wenn E. Fischer schon vor mir die Tetrahydrobrenzschleimsäure in Händen gehabt haben sollte, so ist es doch durch das bisher Gesagte klar geworden, daß alle althergebrachten Reduktionsmethoden für eine allgemeine Methode zur Hydrierung des Furanringes[6]) ganz ungeeignet sind.

---

1) Stalmann und Kolbe, Zeit. f. Chem. 1867, 47.

2) In dem „zähflüssigen, lichtbraunen, allmählich sich dunkel färbenden Liquidum“, das nicht ohne Zersetzung destilliert werden konnte und in Wasser unlöslich war, lag sicher kein Furfuralkohol vor, dessen Bildung auch kaum zu erwarten wäre.

3) C. Tollens und Yoder B. *34*, 3462 (1901).

4) E. Fischer, B. *45*, Anm. 5, 2458 (1912).

5) H. Wienhaus und H. Sorge, B. *46*, 1927 (1913).

6) Aethylenbindungen in der Seitenkette können durch Re-

Als nun das neue, elegante Reduktionsverfahren nach Paal-Skita aufkam, durch das man oft spielend einfach Reduktionen erzielen kann, die mit den alten Mitteln unter keinen Umständen von statten gehen wollen, versuchte H. Wienhaus als erster diese Methode auch an dem Furanring. Durch einen Vorversuch stellte er fest, daß vom Furfurol in alkoholisch-wässeriger Lösung die theoretische Menge von 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurde.

Auf Veranlassung von Herrn Dr. Wienhaus unternahm ich es, die Anwendbarkeit der neuen katalytischen Reduktionsmethode sowohl auf das Oxymethylfurfurol und das Chlormethylfurfurol, als auch auf die Brenzschleimsäure zu prüfen mit dem Endzweck, die entsprechenden Tetrahydrofurankörper darzustellen und zu charakterisieren. Gleichzeitig sollte ich auf einem neuen Wege die Beweisführung von van Eckenstein und Blankama einerseits und Fenton andererseits nachprüfen, ob dem Oxymethylfurfurol und dem Chlormethylfurfurol entgegen der Ansicht von E. Erdmann und der Formel von J. Kiermayer tatsächlich die gleiche Strukturformel zu Grunde läge.

Im Jahre 1895 gewann G. Düll[1]) aus Rohrzucker das Oxymethylfurfurol, welches J. Kiermayer[2]) untersuchte und als β-Oxy-δ-methyl-furfurol ansprach (Formel 1):

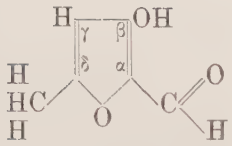
---

duktion aufgehoben werden; so geht nach A. von Baeyer Furfurakrylsäure unter der Wirkung von Natriumamalgam in Furfurpropionsäure über. B. *10*, 357 (1877).

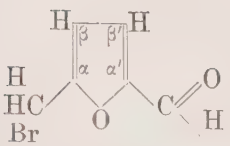
1) G. Düll, Chemiker-Zeitung 1895, I, 217.

2) J. Kiermayer, Chem.-Z.g. 1895, I, 1003.

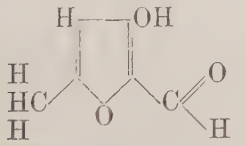
I

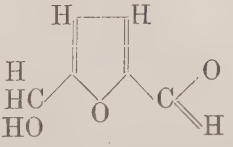


II



Vier Jahre später gewannen J. H. Fenton und M. Gostling[1]) das Brommethylfurfurol aus Lävulose und bezeichneten es als α, α'-Brommethylfurfurol (Formel II). Sie ersetzten das Brom durch Hydroxyl und erhielten so ein Oxymethylfurfurol, das zunächst ganz andere Reaktionen aufwies wie dasjenige von Kiermayer. Die beiden Furfurole selbst konnten nicht verglichen werden, da ihre außerordentliche Unbeständigkeit eine Reinigung und Bestimmung irgendwelcher charakteristischer Konstanten unmöglich machte. Der Kiermayersche Aldehyd bildete aber ein festes, goldgelb krystallisierendes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 138°, während Fentons Phenylhydrazon zunächst nur als braunes Öl auftrat. Kiermayer erhielt durch Oxydation eine Oxymethylbrenzschleimsäure, die bei 148° schmolz; Fentons entsprechende Säure schmolz dagegen erst bei 162—163°. Die Folge dieser auffallenden Unterschiede im Verhalten der beiden Oxymethylfurfurole war die Annahme, daß isomere Körper vorlägen, die sich durch die verschiedene Stellung ihrer Hydroxylgruppen unterschieden.





1) J. H. Fenton und M. Gostling, Chem. Soc. *75*, 423 (1899), Soc. *79* 361, 807 (1901).

Diese Annahme wurde 1910 von W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma[1]) bekämpft, die feststellten, daß Kiermayers Oxymethylbrenzschleimsäure unrein war und nach wiederholtem Umkrystallisieren ebenso wie die Säure von Fenton bei 165° schmilzt. E. Erdmann[2] dagegen versuchte zu beweisen, daß doch isomere Aldehyde vorlägen, indem er konstatierte, daß der Aldehyd von Fenton bei 72° unter 0,001 mm Druck siedet und beim Überhitzen in den Kiermayerschen Aldehyd übergeht, der dann erst bei 110° unter 0,001 mm Druck siedet und dann auch ein festes Phenylhydrazon vom Schmelzpunkt 139° bildet. Ferner beobachtete er, daß Fentons Verbindung ein Semioxamazon vom Schmp. 216° liefert, während das isomere Produkt aus Kiermayers Aldehyd überhaupt nicht schmilzt, sondern sich bei 260° zersetzt. Diesen Ausführungen trat Fenton[3]) entschieden entgegen, indem er sich auf die Arbeiten von van Ekenstein und Blanksma[1]) berief und von seinem Phenylhydrazon berichtete, daß er es nun auch krystallinisch und vom Schmelzpunkt 139° erhalten habe, wodurch die Identität der Aldehyde klar erwiesen sei. Um die letzten Zweifel zu beseitigen, stellte ich von beiden Verbindungen die Semicarbazone her und konnte damit zeigen, daß beide Körper auch dann identisch sind, wenn eine Umlagerung durch Wärme nach E. Erdmann, die bei der Oxydation des Aldehyds zur Säure vielleicht stattfinden konnte, ausgeschlossen bleibt.

1) van Ekenstein und J. J. Blanksma, B. *43*, 2355 (1910).
2) E. Erdmann, B. *43*, 2391 (1910).
3) Fenton, B. *43*, 2795 (1910).

Die Untersuchungen über die Reduzierbarkeit des Oxymethyl- und Brommethylfurfurols litten fortwährend an Materialmangel: die Aldehyde, die sehr unbeständig sind, vertragen kein längeres Aufbewahren ohne Zersetzung, und es konnte daher stets nur mit kleinen Portionen frisch bereiteter Präparate gearbeitet werden. Auf diese Weise gelang es mir wohl, durch quantitative Verfolgung der Wasserstoffaufnahme festzustellen, daß das Paal-Skitasche Reduktionsverfahren sehr gut auf beide Furfurole anwendbar ist, und ich konnte sogar beobachten, daß je nach dem angewandten Lösungsmittel verschiedene Reduktionen erzielt wurden; eine Isolierung aber der einzelnen Reduktionsprodukte gelang mir nicht. Dazu waren die mir zur Verfügung stehenden Aldehydmengen zu gering.

Bei der Reduktion der Oxymethylbrenzschleimsäure, die ich aus 26 g Oxymethylfurfurol gewann, das mir durch die gütige Vermittlung von Herrn Dr. Bödecker von der Firma J. D. Riedel, Akt.-Ges.[1]), Berlin-Britz, geliefert wurde, konnte ich, neben nicht näher untersuchten sauren Ölen, die Entstehung von Methylbrenzschleimsäure konstatieren. In diesem Falle ist also in erster Linie die Hydroxylgruppe in dem Seitenglied eliminiert worden, was mit meinen Beobachtungen bei der Reduktion des Brom- und Chlormethylfurfurols harmoniert, wo das Bromatom in der Seitenkette auch zuerst reduziert wird[2]).

---

1) Ich danke Herrn Dr. Boedecker und der Firma Riedel verbindlichst für ihr großes Entgegenkommen, welches sie auch dadurch bewiesen, daß sie mir 500 g rohe Brenzschleimsäure nach meinen besonderen Angaben kostenlos herstellten.

2) Über katalytische Reduktion der Hydroxylgruppe siehe u. a.

Wenig erfolgreich verliefen meine Versuche, eine bessere Methode zur Darstellung des Chlor- oder Brommethylfurfurols herauszufinden [1]).

Dagegen gelang es mir, ein Verfahren aufzufinden, mit dem es möglich ist, Chlor- oder bromhaltige Substanzen glatt nach Paal-Skita zu reduzieren. Bisher war das nicht leicht, da die durch Reduktion freiwerdende Halogenwasserstoffsäure nach kurzer Zeit schon eine weitere Wasserstoffaufnahme verhindert. Zur Entfernung dieser freien Säure evakuierte Erwin Ott [2]) das Schüttelgefäß nach jedesmaligem Stillstand der Reduktion. Diese Methode ist natürlich nur ein Notbehelf. Anfangs versuchte ich die freiwerdende Säure durch Alkali zu neutralisieren, zerstörte aber dadurch nur den Aldehyd. Soda war auch nicht brauchbar, da die sich entwickelnde Kohlensäure den Wasserstoff aus der Ente verdrängte. Schließlich erwies sich Magnesiumoxyd als ideales Neutralisationsmittel, da es selbst empfindliche Körper nicht verändert und jede Spur von Halogenwasserstoffsäure leicht aufnimmt, ohne den Katalysator auch nur im geringsten zu schwächen. Dieses einfache Verfahren hatte ich schon gefunden, bevor C. Paal [3]) seine Reduktionsversuche von halogenfreien Verbindungen mit Magnesiumoxyd als Katalysatorträger

---

auch: F. W. Semmler und F. Risse, B. *46*, 2303 (1913); A. Kötz und E. Schaeffer, B. *45*, 1952 (1912), J. pr. Ch. (2) *88*, 604 (1913); Diss. Schaeffer, Göttingen (1913).

1) B. *47*, 973 und 1323 (1914) machten E. Fischer und H. v. Neymann eine Arbeitsmethode bekannt, mit der es gelingt, an einem Tage aus einem kg Rohrzucker ca. 180 g Chlormethylfurfurol zu gewinnen. Dieser Körper ist also jezt leicht zugänglich geworden.

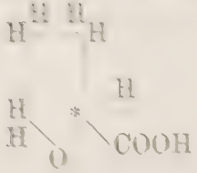
2) E. Ott, B. *46*, 2173 (1913).

3) C. Paal, B. *46*, 3073 (1913).

beschrieb und bevor Ott seine Methode zur Reduktion halogenhaltiger Körper bekannt gemacht hatte.

Die Untersuchungen über die Reduzierbarkeit der Brenzschleimsäure verliefen dagegen sehr befriedigend, und es gelang mir mit fast quantitativer Ausbeute die entstehende Tetrahydrobrenzschleimsäure ganz rein darzustellen. Von der neuen Verbindung machte ich verschiedene charakteristische Derivate und studierte ihre Eigenschaften und Reaktionen im Vergleich mit der Brenzschleimsäure. Hierbei stellte sich heraus, daß die neue Säure nur noch recht wenig Ähnlichkeit mit der Brenzschleimsäure aufweist, vielmehr in ihrem ganzen Verhalten einer echten Fettsäure gleicht. Sie gibt keine Furanfarbreaktionen mehr, riecht und schmeckt ganz wie eine Fettsäure, schmilzt bei 21° und läßt sich in flüssigem Zustande um über 80° unterkühlen. Nach dem Impfen der nur wenig unterkühlten Schmelze wachsen mit sehr geringer Krystallisationsgeschwindigkeit allseitig wohlausgebildete würfelähnliche Rhomboëder heran, die unter Umständen eine Kantenlänge von über 2 cm erlangten. Die Brenzschleimsäure dagegen läßt sich kaum unterkühlen und erstarrt dann plötzlich zu einer strahligen Masse, die scharf bei 134° schmilzt, in der Wärme scharf riecht und zum Husten reizt. Wird die Schmelze meiner Säure stark unterkühlt und dann geimpft, so entwickeln sich unzählige Krystallisationszentren, die mit nur wenig gesteigerter Geschwindigkeit zu einer marmorartig körnigen Masse verwachsen. Bei Zimmertemperatur verflüssigt sich ein Teil der Säure, und dann läßt sich ein Gleichgewicht zwischen Krystall und Schmelze der chemisch ganz reinen Substanz beobachten.

Durch die Wasserstoffanlagerung hat die Säure ein optisch aktives Kohlenstoffatom erhalten. Die bisherigen Versuche, die Säure durch Alkaloide der Chiningruppe in ihre optischen Antipoden zu spalten, scheiterten an



dem außerordentlichen Vermögen dieser Salze, übersättigte Lösungen zu bilden, die durch kein Impfen und Reiben zur Krystallisation gebracht werden konnten. Dagegen gelang es mir, aus dem durch fraktionierte Krystallisation erhaltenen Brucinsalz eine optisch aktive Säure zu gewinnen, die die Ebene des polarisierten Lichtes schwach nach links drehte.

Gelegentlich der Darstellung des Cinchoninsalzes der neuen Säure beobachtete ich, daß es in festem Zustande phototrop ist, d. h. im Licht in eine instabile, violettblaue Modifikation übergeht, die sich im Dunkeln freiwillig wieder in die ursprüngliche, farblose Form umlagert, also im Licht keinen einheitlichen Körper darstellt, sondern aus einem Gemisch mindestens zweier verschiedenfarbiger Komponenten besteht, welches sich in einem nach der Lichtintensität variabeln Gleichgewicht

$$\underset{\text{(farblos)}}{A} \underset{\text{Schatten}}{\overset{\text{Sonne}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(veilchenblau)}}{B}$$

befindet.

Bei der Untersuchung der Ursachen dieser inter-

essanten Erscheinung stellte ich bisher noch fest, daß das dem Cinchonin nahe verwandte Cinchonidinsalz ebenfalls, wenn auch schwächer, phototrop ist, während das Chininsalz im Sonnenlicht nur gelb wird und es auch im Dunkeln bleibt. Die Salze des Brucins, Morphins und Hydromorphins aber, die keine Verwandtschaft zu den Chinaalkaloiden haben, bleiben im Sonnenlicht ganz unverändert. Ferner stellte ich fest, daß auch die Cinchoninsalze mehrerer anderer Säuren und besonders der Brenzschleimsäure photochemisch inaktiv sind, ebenso wie die Tetrahydrobrenzschleimsäure und die freie Base selbst. Auffallend ist, daß die phototropen Salze ihre Phototropie in Lösung völlig verlieren und diese Lösungen im Sonnenlicht nur dauernd braun gefärbt werden. Dieselbe Erscheinung tritt aber auch bei den Lösungen des Cinchoninsalzes der Brenzschleimsäure und Essigsäure auf. Eine weitere, bisher unerklärliche Erscheinung ist die, daß nur concentrierte methylalkoholische Lösungen des phototropen Salzes auf Filtrierpapier phototrope Flecke hinterlassen, während wässerige alkoholische und andere Lösungen nur Flecke hinterlassen, die sich im Sonnenlicht allmählich braun färben.

Meines Wissens ist bisher Phototropie eines echten [1]) Salzes noch nicht bekannt geworden.

Auch im optischen Verhalten unterscheidet sich die Tetrahydrofurancarbonsäure deutlich von den Furankörpern; während, wie Nasini und Carrara und dann G. Gennari [2]) gezeigt haben, verschiedene Furanderi-

1) Das Dinitroäthankalium von M. F. Fileti und Ponzio (Jahresber. d. Chem. 1897, II, 1431) ist ein Salz einer Pseudosäure.

2) G. Gennari, Gazz. chim. ital. *24*, I (1894); Attti (5), *3*, I, 128 (1899).

vate, darunter auch die Brenzschleimsäure, eine anormale Molekularrefraktion aufweisen, besitzt die hydrierte Säure eine völlig normale Molekularrefraktion.

Oben erwähnte ich schon die große Neigung der Alkaloidsalze, übersättigte Lösungen einzugehen. Das gleiche Verhalten zeigen im Gegensatz zu der Brenzschleimsäure die übrigen Salze der hydrierten Säure, die alle — mit Ausnahme des Natriumsalzes — in den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich und nur sehr schwer krystallinisch zu erhalten sind.

Das Salz des Cinchonins zeigt noch in anderer Hinsicht ein sehr merkwürdiges Verhalten. Wenn nämlich seine concentrierte, alkoholische Lösung mit Äther, Chloroform oder Aceton versetzt wird, so scheiden sich dann wohlausgebildete Krystalle aus, oft 1 cm lange dicke Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr schwer löslich sind und weder ein Salz der neuen Säure, noch die angewandte freie Base darstellen. Ob hier die kürzlich von H. C. Biddle[1]) beschriebene, umlagernde Wirkung vornehmlich schwacher Säuren eine Rolle spielt, die Cinchonin in Cinchotoxin verwandelt, konnte noch nicht entschieden werden.

Die von mir dargestellten neuen Ester beanspruchen kein besonderes Interesse; sie sind ölige Flüssigkeiten und riechen im Gegensatz zu den Brenzschleimsäureestern unangenehm. Das Tetrahydrobrenzschleimsäurechlorid ist sehr unbeständig und verkohlt schon auf dem Wasserbade, während das Brenzschleimsäurechlorid ohne Schaden über der freien Flamme destilliert werden kann. Ferner sei noch die Bildung des Tetrahydro-

1) Biddle, Ber. *45*, 527 (1912).

brenzschleimsäureamids nach der Methode von A. W. Hofmann durch Erhitzen des Ammoniumsalzes im Bombenrohr erwähnt, denn diese Reaktion ist bei der Brenzschleimsäure nicht ausführbar; ihr Ammoniumsalz bleibt bis zu einer gewissen Temperatur unverändert, bei höherer Temperatur spaltet es CO_2 ab und geht in Furan über.

Experimenteller Teil.

A. Untersuchungen über das Oxymethyl- und Brommethylfurfurol.

Das Oxymethylfurfurol wurde im wesentlichen nach den Angaben von Kiermayer[1]) hergestellt, indem ich 700 ccm Wasser mit 300 g Rohrzucker und 3 g Oxalsäure 3 Stunden lang im Autoclaven auf 135° (3 At.) erhitzte, und dann die braune, huminreiche Reaktionsflüssigkeit mit Kalk neutralisierte, filtrierte und genügend oft mit Essigäther extrahierte. Hierbei verwandelte sich die vorher klare Flüssigkeit allmählich in eine schwarz-grüne, unfiltrierbare, dicke Emulsion, in welcher sehr große Mengen Aldehyd und Extraktionsmittel verloren gingen. Den Extrakt trocknete ich und destillierte dann bei 20° im Vakuum den Essigäther ab. Im Destillierkolben verblieb das rohe Oxymethylfurfurol als braunes Öl, das sich an der Luft sehr bald unter teilweiser Zersetzung schwarzbraun färbte.

Semicarbazon des Oxymethylfurfurols.

Zur Darstellung des Semicarbazons wurde der rohe Aldehyd in wenig Wasser gelöst und mit den Lösungen

1) Kiermayer, Chem.-Zeitg. 1895, I, 1003.

von etwas mehr als den berechneten Mengen Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Der Eintritt der Reaktion gab sich durch Erwärmung kund, und nach einiger Zeit fielen kleine, gelbe Krystalle aus, die nach dem Waschen mit kaltem Wasser und wenig Alkohol in heißem, wässerigem Methylalkohol mit Tierkohle entfärbt wurden. Aus dem erhaltenen Filtrat schieden sich kleine, farblose, stark lichtbrechende, sechsseitige Täfelchen aus, die nach wiederholter Reinigung bei 202° schmolzen und sich bei 205° unter Bräunung und Gasentwicklung zersetzten. Das Semicarbazon ist leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser. Alkohol und Methylalkohol, schwer auch in Aceton und kaum in Äther löslich.

0,2203 g Sbst. : 0,3708 g CO_2; 0,0953 g H_2O.
0,1057 g Sbst. : 21,4 ccm N (17,5°, 740 mm).
$C_7H_9O_3N_3$ Ber. C 45,88; H 4,95; N 22,94.
Gef. „ 45,90; „ 4,84; „ 23,16.

Das Oxymethylfurfurol gibt sowohl mit Bisulfit, als auch mit Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung krystallinische Verbindungen.

Chlor- und Brom-Methylfurfurol.

Die Aldehyde stellte ich sowohl nach den verschiedenen Methoden von Fenton und Gostling[1]), als auch nach dem etwas geänderten Verfahren von E. Erdmann[2]) dar; als Ausgangsmaterial zu diesen oft wiederholten Versuchen dienten mir Rohrzucker,

1) H. J. H. Fenton und Gostling, Chem. Soc. *75*, 432 (1899).
2) E. Erdmann, B. *43*, 2391 (1910); J. H. J. Fenton, Chem. Soc. *79*, 361, 807 (1901).

Lävulose, Inulin und Filtrierpapier. Als Lösungsmittel für den trockenen Brom- oder Chlorwasserstoff wandte ich Äther und Chloroform an; doch erhielt ich die von Fenton und Gostling angegebenen Ausbeuten niemals.

Um günstigere Bedingung zur Darstellung der Aldehyde zu finden, variierte ich die Einwirkungsdauer der Halogenwasserstoffsäure auf die Kohlenhydrate von 2 Stunden bis zu 8 Wochen. Außerdem versuchte ich das Zusammenballen der Zucker zu großen, schwarzen Klumpen dadurch zu verhindern, daß ich Tonscherben, kurze Glasröhren, gewaschenen Sand oder Kies vor der Reaktion mit dem feingepulverten, trockenen Kohlenhydrat vermischte. Ferner versuchte ich alle Spuren von Feuchtigkeit und das Reaktionswasser selbst dadurch zu beseitigen, daß ich das Ausgangsmaterial mit großen Mengen Chlorcalcium, Calciumsulfat oder Aluminiumchlorid versetzte. Aber keine dieser Änderungen führte zum Erfolg, und nach langer, vergeblicher Mühe kehrte ich zu der alten, von Fenton und Gostling angegebenen Methode zurück, indem ich sie nur dahin etwas modifizierte, daß ich die Reaktion statt nur 6 Stunden 4 Tage lang gehen ließ und nur kleine Portionen Lävulose (50 g), dafür aber mehrere gleichzeitig ansetzte. Wesentlich ist, daß der Bromwasserstoff bromfrei ist, denn sonst verkohlt der entstandene Aldehyd vollkommen. Die verschiedenen ätherischen Lösungen wurden vereinigt, mit calcinierter Soda neutralisiert, abgesaugt und dann so zur Krystallisation gebracht, daß der Äther über einer Wasserschicht, die die abgespaltene Halogenwasserstoffsäure aufnehmen kann, an einem zugigen Ort verdunstete. Es scheiden sich dann große, wohlausgebildete, relativ reine Kry-

stalle aus, die sich an der Luft sehr bald mit einer festen, schwarzen Zersetzungskruste bedecken, welche sie vor weiterem Verfall wesentlich schützt. Eine ähnlich schützende Hülle kann man dem frischen Krystall geben, wenn man ihn in Baumwolle packt, die er sehr bald tiefbraun färbt und zerstört. Der Krystall wird dabei allmählich heller, leichter, und seine einst glänzenden glatten Flächen bedecken sich mit unzähligen Ätzfiguren. Der feste Aldehyd ist also bei Zimmertemperatur flüchtig und zersetzt sich dabei in Bromwasserstoffsäure und Huminsubstanzen. Demgemäß reizt er auch die Schleimhäute der Augen und Nase sehr stark, brennt auf der Zunge und färbt die Haut der Hände allmählich tiefbraun. Unbekannt ist ferner, daß man durch wiederholtes Umkrystallisieren und Reinigen mit Tierkohle, allerdings mit großen Verlusten, schließlich das Brommethylfurfurol farblos erhalten kann, das sich aber bald wieder gelb färbt, wobei das Licht katalytisch beschleunigend wirkt. Bei sehr langsamer Krystallisation konnte ich das Brommethylfurfurol in Tafeln von ca. 2 cm Länge und $1^1/_2$ cm Dicke erhalten, während das Chlormethylfurfurol in weniger großen, zugespitzten Prismen krystallisiert.

Darstellung des Oxymethyfurfurols aus Halogenmethylfurfurol.

Am bequemsten kann man das Halogen durch Hydroxyl ersetzen, wenn man den Aldehyd in heißem Wasser mit einem Überschuß von Bariumcarbonat versetzt und solange kocht, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Dann wird das Reaktionsprodukt

mehrmals ausgeäthert. Der getrocknete Extrakt hinterläßt beim Verdunsten des Äthers das Oxymethylfurfurol als gelbes Oel. Will man jede Erwärmung bei der Reaktion vermeiden, dann muß man die Umsetzung nach J. H. Fenton und Gostling[1]) oder E. Erdmann[2]) ausführen, indem man die Lösung des Aldehyds in 50 %igem Alkohol mit der äquivalenten Menge Silbernitrat resp. Silberacetat versetzt und dann filtriert. Nach Zugabe von einigen Tropfen Bariumchlorid wird mit einem Überschuß von Bariumcarbonat tüchtig durchgeschüttelt und dann nochmals filtriert. Dieses Filtrat eignet sich ohne weiteres zur Umsetzung mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat. Hierbei entsteht neben amorphen, schwer löslichen Fremdsubstanzen ein Semicarbazon, das ebenso wie das früher aus dem Kiermayerschen Aldehyd dargestellte bei 203° schmilzt, sich bei 205° unter Bräunung zersetzt und die gleiche Krystallform und Löslichkeitsverhältnisse aufweist. Eine Mischprobe beider Semicarbazone ergab keine Schmelzpunktdepression. Die Semicarbazone der Aldehyde von Kiermayer und Fenton sind also identisch, und ihr Schmelzpunkt liegt um 10° höher, als ihn J. J. Blanksma[3]) angibt.

B. Reduktionsversuche am Brom- und Chlormethylfurfurol.

Die quantitative Verfolgung der Hydrierung dieser Substanzen nach der Methode von Paal-Skita ergab einige bemerkenswerte Resultate. 1,89 g = $^1/_{100}$ Mol.

1) l. c. 2) l. c.

3) J. J. Blanksma, Rec. trav. chim. Pays-Bas *29*, 403, (1910).

Brommethylfurfurol wurden hydriert, indem sie mit 5 ccm Methylalkohol verrieben und im Wasserstoffstrom in Gegenwart von etwa 0.05 g Palladium geschüttelt wurden, das sich noch von einem früheren Versuche her in der Ente als Spiegel befand. Die Absorption verlief folgendermaßen:

Minuten:	10	15	20	25	30	80	110	195
ccm:	10	11,5	13,5	15	16	20	26,5	29.

Inzwischen hatte sich der wasserhelle Enteninhalt purpurrot gefärbt. Nach Zugabe von 1 ccm einer 4 % igen Palladiumchlorürlösung setzte die Absorption wieder etwas lebhafter ein, um bald jedoch ganz aufzuhören:

Min.:	5	10	15	20	25	30	60
ccm:	1	1,5	2	2,5	2,5	2,7	2,7.

Nun wurden $^1/_{200}$ Mol. = 1,93 g feingepulverte Soda mit 5 ccm Wasser in 2 ccm Methylalkohol in die Ente geschlemmt und dann längere Zeit Wasserstoff hindurchgeleitet, bis die sich lebhaft entwickelnde Kohlensäure völlig aus der Ente entfernt war. Mit dem Schütteln begann eine flotte Wasserstoffabsorption:

Min:	5	10	45	50	55	60	65	70	75
ccm:	17	43	63	81	94	102	105	107	108,

die erst nach 75 Minuten allmählich erlahmte, um nach Zugabe von neuer Palladiumchlorürlösung und Ausspülung der Ente mit frischem Wasserstoff energisch wieder einzusetzen:

Min.:	5	10	45
ccm:	35	50	100.

Die Zugabe von Palladiumchlorür und die Ausspülung mit Wasserstoff wurde wiederholt, worauf die nächsten 100 ccm in 37 Minuten aufgenommen wurden. Dieses

Verfahren wurde solange fortgesetzt, bis nach Aufnahme von im ganzen 536 ccm Wasserstoff die Reduktion endgültig fertig war.

Falls, wie bei diesem Versuch, wegen der langen Zeitdauer des Experiments und der damit verbundenen größeren Temperatur- und Druckschwankungen eine genaue Reduktion des beobachteten Gasvolums auf 0° und 760 mm nicht möglich ist, genügt es, von dem abgelesenen Volumen 10% abzuziehen, um den ungefähren Wert der tatsächlich absorbierten Wasserstoffmenge zu erhalten. Also: 536 – 53 = 483 ccm. Hiervon müssen noch 25 ccm Wasserstoff für die Reduktion von 5 ccm 4%iger Palladiumchlorürlösung abgezogen werden, sodaß schließlich zur Reduktion von $^1/_{100}$ Mol. Brommethylfurfurol unter den angegebenen Umständen 458 ccm oder fast genau $^2/_{100}$ Mol. (448 ccm) Wasserstoff verbraucht wurden.

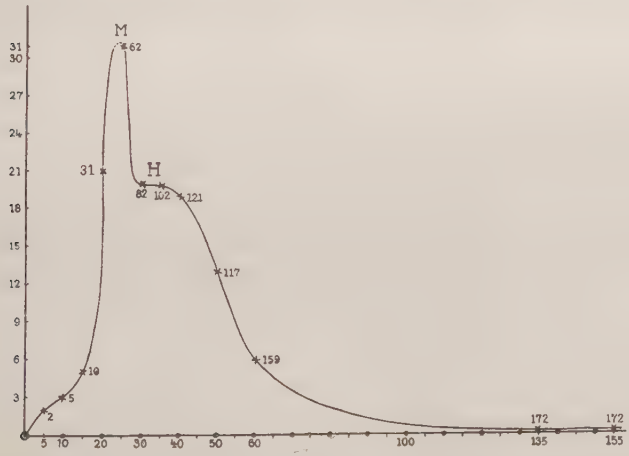
In alkoholischer Lösung verläuft die Reduktion des Brommethylfurfurols nach Paal-Skita in anderer Weise als in wässerig-alkoholischer Lösung, denn während in dem oben beschriebenen Fall nur 2 Mol. Wasserstoff aufgenommen wurden, verbrauchte der Aldehyd in konzentriertem (96%) Alkohol 3 Mol.

Zum Belege dieser Beobachtung mögen folgende Zahlen dienen: 0,74 g = $^1/_{500}$ Mol. Brommethylfurfurol wurden in viel (15 ccm) Alkohol gelöst und mit 1 ccm einer vierprozentigen Palladiumchlorürlösung bei 17° und 751 mm Druck im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die Reduktion verlief folgendermaßen:

Min.: 5 10 15 20 25 30 35 40. 50. 60...135...155..180
ccm: 2 5 10 31 62 82 102 121 .147.159...172...172..172.

Nach der Neutralisation mit Soda wurde kein Wasserstoff mehr aufgenommen. 172 ccm bei 17° und 751 mm Druck sind 159 ccm bei 0° und 760 mm Druck. Von den verbleibenden 159 ccm müssen 5 ccm für die Reduktion des Palladiumchlorürs und 10 ccm für den im Alkohol gelösten Sauerstoff[1]) abgezogen werden; die verbleibenden 144 ccm entsprechen fast genau 3 Mol. Wasserstoff (134,4).

Ebensowenig wie es mir aus Mangel an Material möglich war, die Endprodukte der Reduktion zu isolieren, konnte ich Zwischenprodukte durch partielle Reduktion fassen. Um aber doch entscheiden zu können, ob die drei in dem Brommethylfurfurol enthaltenen, durch die Paal-Skitasche Methode reduzierbaren Atomgruppen, gleichzeitig und gleichmäßig oder nacheinander und mit verschiedener Geschwindigkeit reduziert werden, zeichnete ich nebenstehende Kurve, indem ich auf der



Abszisse die Zeiten und auf der Ordinate die Zuwachse an absorbierten ccm Wasserstoff in je 5 Minuten auf-

1) Fokin, Zeitschr. f. analyt. Chem. *48*, 341 (1909).

trug. An den Elementen der Kurve sind die Gesamtkubikzentimeter Gas angegeben, die bis dahin absorbiert waren. Durch das scharf hervortretende Maximum bei M und den deutlichen Haltepunkt bei H treten klar 3 Phasen im Verlauf der Reduktion hervor, und zwar als erste die Zeitspanne der ersten 24 Minuten vom Anfang bis zum Maximum der Kurve, dann als zweite die der folgenden 15 Minuten, in der die Absorptionsgeschwindigkeit nach ganz plötzlicher Verlangsamung einen konstanten Wert erhält, und dann als dritte die übrige Zeit, in der die Kurve das typische Aussehen einer allmählich zu Ende gehenden Reaktion annimmt. Jede der drei Phasen umfaßt genau ein Drittel = 1 Mol. der im ganzen absorbierten Wasserstoffmenge. Hieraus geht hervor, daß die 3 Mol. Wasserstoff in drei scharf ausgeprägten Phasen nacheinander und mit verschieden großer Geschwindigkeit vom Brommethylfurfurol in konzentrierter alkoholischer Lösung absorbiert werden.

Bei dem ersten Reduktionsversuch auf Seite 19 erwähnte ich schon die purpurrote Färbung, die die Lösung des Brommethylfurfurols im Verlauf der Reduktion annahm. Diese Farbreaktion konnte mir die Entscheidung darüber ermöglichen, welche der drei reduzierbaren Gruppen beim Brommethylfurfurol zuerst angegriffen wird. Wenn man nämlich in die ätherische Lösung von Brommethylfurfurol trockenen Chlorwasserstoff einleitet, so entsteht eine leuchtend smaragdgrüne Färbung; wendet man Bromwasserstoffsäure an, so erhält man eine tief purpurrote Lösung, die nur im Exsiccator beständig ist und an der Luft sehr bald schwarz wird. Im evakuierten Exsiccator vom Äther

befreit, bleibt ein grünes, resp. rotes Öl zurück, das ebenfalls an der Luft sehr unbeständig ist und sich in eine schwarze Schmiere verwandelt. Wahrscheinlich liegt hier eine lose halochrome Oxoniumverbindung[1]) aus Aldehyd und Halogenwasserstoffsäure vor. Die Entstehung dieser losen Verbindung muß dann aber auch die Ursache der Rotfärbung zu Beginn der Reduktion sein, und damit wäre bewiesen, daß das Halogen im Aldehyd zuerst reduziert wird und in freie Halogenwasserstoffsäure übergeht, die, falls sie die weitere Reduktion nicht stören soll, entweder wie im ersten Versuch durch Neutralisation oder wie im zweiten Versuch durch Verdünnung mit viel Lösungsmittel unschädlich gemacht werden muß. Die besten Erfolge erhält man hierbei, wenn man zu dem Reaktionsgemisch die berechnete Menge Magnesiumoxyd zugibt und dann bei der Reduktion wie gewöhnlich verfährt. Durch dieses Verfahren wird einmal die lästige Kohlensäure und dann die große Menge Lösungsmittel vermieden. 4,0133 g Chlormethylfurfurol wurden in Äther gelöst und in der Ente durch Evakuieren vom Äther wieder befreit, dann mit 0,5 g Gummi arabicum, 40 ccm Wasser, 10 ccm Alkohol, 0,6 g Magnesiumoxyd und 1 ccm einer 4 %igen Palladiumchlorürlösung im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach einer Stunde waren 362 ccm aufgenommen. Auf Zugabe von 2 ccm frischer Palladiumlösung verschwanden innerhalb 19 Minuten weitere 500 ccm, und im Verlauf der nächsten Stunde noch 500 ccm. Dann konnte die Reduktion auch nach Zugabe neuen Palladiums nicht mehr fortgesetzt werden,

1) Baeyer und Villiger, B. *35*, 1189, 3013, (1902).

trotzdem der Katalysator gegen Allylharnstoff aktiv geblieben war. In Summa waren also 1362 ccm Wasserstoff aufgenommen. Nach den üblichen Abzügen verblieben noch 1362 – 136 (10 %) – 15 ($PdCl_2$) = 1211 ccm. In der wässerigen Lösung wurden also nur 2 Mol. = 1284 ccm absorbiert. Zur näheren Untersuchung des Reaktionsproduktes wurde diese Flüssigkeit 5 mal ausgeäthert, der Extrakt über geschmolzener Pottasche getrocknet und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Es blieb ein rotbraunes Öl zurück, das intensiv nach Früchten roch und stark die Kupferdraht-Halogenreaktion zeigte. Ein kleiner Teil des Öls wurde in wässerig-alkoholischer Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat versetzt. Nach tagelangem Stehen fielen neben einem grauen, alkoholunlöslichen Bodensatz spärliche gelbe Kryställchen aus, die in wässerigem Alkohol löslich waren. Ein Teil des trockenen, roten Öls wurde mit trockenem Petroläther und Phenylisocyanat versetzt, fest verkorkt und in einem Exsiccator aufgehoben. Nach einigen Wochen waren geringe Mengen Krystallnadeln ausgeschieden, die sich durch ihren Schmelzpunkt als Carbanilid zu erkennen gaben. Demnach war diese Reaktion auf alkoholisches Hydroxyl negativ ausgefallen.

30 g reines Chlormethylfurfurol, die durch Umkrystallisieren in einer Portion aus über 50 g halbverkohltem Aldehyd gewonnen wurden, den ich im Laufe eines ganzen Semesters aus zahlreichen Versuchen gesammelt hatte, wurden in einer 2 Liter-Ente in 200 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol aufgeschlemmt und mit 1 g Palladiumchlorür im Wasserstoffstrom geschüttelt. Nach 2 Tagen, nachdem schon mehrere

Liter Wasserstoff aufgenommen waren, mußte ich ganz plötzlich wegen schwerer Krankheit den Versuch unvollendet liegen lassen. Und als ich nach 6 Monaten die Arbeit wieder aufnehmen konnte, war das ganze kostbare Material vollständig verharzt.

C. Reduktionsversuch an der Oxymethylbrenzschleimsäure.

Die Oxymethylbrenzschleimsäure gewann ich nach der Vorschrift von Kiermayer[1]) aus dem mir von der Firma J. D. Riedel, Akt. Ges. gütigst zur Verfügung gestellten Oxymethylfurfurol durch Oxydation mit Silberlösung. 9 g der Säure vom Schmelzpunkt 164° wurden mit wenig Wasser und Methylalkohol und 5 ccm einer 4%igen Palladiumchlorürlösung im Wasserstoffstrom geschüttelt. Die anfangs flott verlaufende Reduktion verlangsamte sich allmählich und blieb nach Aufnahme von 450 ccm stehen. Das Palladium war flockig ausgefallen, trotzdem war die überstehende Lösung tiefbraun gefärbt. Es war also Verharzung eingetreten. Da die Reduktion auch durch Zugabe neuer Palladiumchlorürlösung nicht wieder in Gang gesetzt werden konnte, wurde der Enteninhalt vom ausgefallenen Palladium abfiltriert, mit Soda neutralisiert und zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft. Das tiefbraune Natriumsalz wurde mit viel Tierkohle verrieben, aufgekocht und das nur schwach gelblich gefärbte Filtrat nach Zugabe frischer Palladiumlösung mit Gummi arabicum im Wasserstoffstrom

1) Dissertation, Kiermayer, Basel, S. 20. München 1895.

geschüttelt. Nach Aufnahme von ca. 1 Liter Wasserstoff blieb die Reduktion wieder stehen und konnte erst wieder in Gang gesetzt werden, als die obige Reinigungsprozedur wiederholt wurde. In dieser Art wurde 5 Tage lang das Natriumsalz abwechselnd gereinigt und reduziert, bis die Wasserstoffaufnahme endgültig fertig war. Das Reaktionsprodukt wurde nun eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und sechsmal mit Essigäther extrahiert, nach dessen Verdunsten auf dem Wasserbade nur wenig eines braunen Syrups zurückblieb, der mit wenig kaltem Wasser angerieben, einen krystallinischen Niederschlag ausfallen ließ. Dieser wurde abgesaugt, gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Ich erhielt 0,6 g einer gelblich weißen Säure in harten Prismen, die zwischen 108 und 110° schmolzen; die ganz reine Säure ist weiß und schmilzt bei 110°; sie sublimiert in feinen weißen Nadeln, ist mit Wasserdampf flüchtig, riecht in der Wärme stechend und reizt zum Husten. Sie ist in Äther und kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Essigäther sowie in heißem Wasser leicht löslich. Gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung verhält sie sich nicht eindeutig, indem sie erst einige Sekunden lang völlig gesättigt erscheint, dann aber Permanganat schnell entfärbt. Mit sehr wenig Isatin und sehr viel konzentrierter Schwefelsäure gekocht, gibt sie eine intensive Grünfärbung. Diese Reaktion, sowie der Schmelzpunkt, als auch das übrige Verhalten deuten auf Methylbrenzschleimsäure. Die Analyse ergab aber einen für diese Säure zu niedrigen Kohlenstoffgehalt.

0,1122 g Subst.: 0,2314 CO_2 0,0497 H_2O.

Methylbrenzschleimsäure:

$C_6H_6O_3$ Ber. C 57,14, H 4,77

Tetrahydromethylbrenzschleimsäure:

$C_6H_{10}O_3$	55,35	7,75
Gef.	56,25	4,96.

D. Die Tetrahydrobrenzschleimsäure.

1. Darstellung.

Zur Hydrierung benutzte ich ganz reine Brenzschleimsäure, die ich durch wiederholte Destillation (teils Sublimation) von Rohsäure bei 20 mm Druck erhielt. Die Rohsäure selbst stellte ich nach dem Verfahren von Volhard[1]) dar, indem ich Furfurol der Firma A. M. Zimmermann, London[2]) mit Kaliumpermanganat oxydierte. Nach derselben Methode verarbeitete mir die Firma J. D. Riedel, Akt. Ges. Berlin-Britz 1 kg Aldehyd.

1,12 g ($^1/_{100}$ Mol.) Brenzschleimsäure wurden in 33 ccm heißem Wasser gelöst und nach Zugabe einer 4%igen Palladiumchlorürlösung mit etwas Gummi arabicum nach Skita in der Apparatur von Paal mit Wasserstoff geschüttelt. In 40 Minuten war die Reduktion nach Aufnahme von 550 ccm Wasserstoff beendet, denn von den noch zugegebenen 5 ccm Palladiumlösung wurde nur noch soviel Wasserstoff aufgenommen (25 ccm), als der Reduktion des Chlorürs entsprach.

1) Volhard, A. *261*, 380 (1891).

2) Diese Firma liefert das Furfurol 5 mal billiger als die Firma Kahlbaum.

575 ccm (20°, 730 mm) sind 502 ccm (0°, 760 mm). Nach Abzug von 50 ccm für die angewandten 10 ccm 4%iger Palladiumchlorürlösung verbleiben noch 452 ccm zur Absättigung der beiden Doppelbindungen im Molekül der Brenzschleimsäure, was fast der theoretischen Menge von 448,4 ccm (1/200 Mol.) entspricht.

In ähnlicher Weise wurde nun die Hydrierung der Brenzschleimsäure im großen Maßstabe vorgenommen, indem erst mehrmals 50 g, schließlich aber auch gleich 112 g (1 Mol.) Säure auf einmal in einer 2 l-Ente reduziert wurden. Dabei wurde die Säure nicht erst in Wasser gelöst, sondern nur solange mit Wasser versetzt, bis der Enteninhalt ein dünnflüssiger Brei wurde. Im Verlauf der Reduktion trat gewöhnlich schon sehr bald vollständige Lösung ein, indem die neu entstehende Säure die Löslichkeit der ursprünglichen günstig beeinflußte. Als Katalysator wurde teils 4%ige Palladiumchlorürlösung mit und ohne Schutzkolloid, teils Paalsches kolloides Palladium angewandt. Die Reduktion verlief dabei in jedem Falle ganz glatt, wenn auch mit verschiedener Geschwindigkeit. Nach Beendigung der Reduktion wurde gewöhnlich zur Sicherheit noch 10 Stunden lang unter Druck weiter geschüttelt, das Reduktionsprodukt, wenn möglich, durch Filtration von dem ausgefallenen Palladium getrennt, in einer geräumigen Porzellanschale mit Soda neutralisiert und dann auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung des Natriumsalzes eingedampft. Nach dem Erkalten wurde der Krystallbrei mit 30%iger Schwefelsäure zerlegt und die organische Säure in Äther aufgenommen. Am zweckmäßigsten ist hier die Anwendung eines kontinuierlichen Extraktionsapparates, denn selbst nach

30 maligem Ausschütteln mit Äther verblieben noch große Mengen Säure im Wasser gelöst. Um auch diese zu gewinnen, schickte ich nach der langen Extraktion mit Äther Wasserdampf durch die wässerige Lösung, neutralisierte das Destillat mit Soda, dampfte es ein, zerlegte den Salzrückstand mit Schwefelsäure und entzog dann die organische Säure mit Äther. Die vielen Ätherauszüge wurden auf dem Wasserbade konzentriert, über Chlorcalcium oder Natriumsulfat getrocknet und dann auf dem Wasserbade ganz vom Äther befreit. Es blieb ein rotbraunes, dickflüssiges Öl zurück, das stark fettsauer roch und weder durch Reiben, noch durch Abkühlung zur Krystallisation gebracht werden konnte.

2. Eigenschaften.

Im Vakuum destilliert, ging der größte Teil der Säure als fast farbloses, dickes Öl bei 145° unter 25 mm Druck über. Die Analysen ergaben noch einen geringen Wassergehalt. Nach mehrtägigem Stehen über Natriumsulfat wurde die Säure nochmals fraktioniert. Jetzt ging sie als völlig farbloses Öl bei 142° unter 20 mm, oder 131° unter 14 mm Druck über.

0,1200 g Sbst. : 0,2280 g CO_2, 0,0762 g H_2O.

$C_5H_8O_3$ Ber. C 51,70, H 6,95.
Gef. 51,82 7,10.

0,2008 g Sbst. erforderten 17,3 ccm n/10-Kalilauge.

Äquiv.-Gew. Ber. 116,06, Gef. 116,07.

Molekularrefraktion: n_D = [1]) 1,4591 bei 20°.

Ber. für $C_5H_8O <$ O″ O [2]) M = 26,269.

Gef. nach der Formel: $M = \frac{(u^2 - 1) \cdot P}{(u^2 + 2) d}$ M = 26,164.

Dichte: d_{20} = 1,214.

Die ganz reine Säure wurde in einer Kältemischung bei −23° dickflüssig, beim Abkühlen in fester Kohlensäure ging sie in ein weiches Glas über, erstarrte dann aber bei −6° Winterkälte freiwillig zu einer festen, weißen Krystallmasse, mit der dann alle neu dargestellten Portionen Tetrahydrobrenzschleimsäure geimpft wurden. Die reine Säure riecht schwach nach Buttersäure und ist gegen Permanganat in alkoholischer Lösung relativ beständig. Sie krystallisiert in großen, wasserhellen, würfelähnlichen Rhomboëdern, die bei 21° schmelzen.

3. Salze.

Die bisher dargestellten Salze der Tetrahydrobrenzschleimsäure wurden ohne Ausnahme von Wasser sehr leicht aufgenommen und bildeten gern übersättigte Lösung.

Das Ammoniumsalz wurde durch Einleiten von trockenem Ammoniak in die ätherische Lösung der Säure als flockiger Niederschlag erhalten; aus Methylalkohol umkrystallisiert, bildet es feine weiße Nadeln.

Am leichtesten läßt sich das Natriumsalz krystallinisch erhalten, das in Alkohol schwer löslich ist

1) Diesen Wert bestimmte Herr Geheimrat Wallach.

2) Atomrefraktionen nach Eisenlohr, Zeitschr. phys. Ch. 75, 585 (1911).

und aus der heißen, gesättigten Lösung in prachtvollen, glänzenden Blättchen ausfällt.

0,3405 g Salz : 0,0393 Gew.-Verlust bei 90°,
0,1578 g Na_2SO_4.
$C_5H_8O_3Na + H_2O$, Ber. H_2O 11,54, Na 14,74.
Gef. 11,54, 15,01.

Das Kaliumsalz ist schon wesentlich leichter löslich in Alkohol, läßt sich aber doch noch aus Methylalkohol in wohlausgebildeten Würfeln erhalten. Das Kupfersalz wurde durch Neutralisation der alkoholischen Lösung der Säure mit dem Carbonat dargestellt; es schied sich nach langer Zeit aus der übersättigten, grünen Lösung als schöne blaue Krystallmasse ab:

0,1487 g Salz : 0,0154 g Gew.-Verlust nach 3 Std. b. 90°,
0,0352 g CuO, 0,2446 g Salz, — 0,0593 g CuO.
$(C_5H_7O_3)_2Cu + 2H_2O$ Ber. H_2O 10,93 Cu 19,28.
Gef. 10,36 18,91, 19,37.

Das Kobaltsalz wurde, wie das Kupfersalz, dargestellt und feinkörnig erhalten. Es krystallisiert mit 4 Mol. Wasser und ist dann rosa. Wasserfrei hat es tiefviolette Farbe:

0,1215 g Salz : 0,0228 g Gew.-Verlust b. 110°,
0,0539 g $CoSO_4$ nach Abrauchen mit Schwefelsäure.
$(C_5H_7O_3)_2Co + 4H_2O$ Ber. H_2O 19,95 Co 16,33.
Gef. 18,77 16,87.

Das Baryumsalz und Calciumsalz kommen aus Alkohol nur sehr schwer heraus und bilden dann porzellanartige Massen, die aus feinstrahligen Sphärokrystallen bestehen.

Das Bleisalz konnte nur als weiches, völlig

durchsichtiges, schwach gelblich gefärbtes Glas erhalten werden.

Das Silbersalz ist wegen seiner Unbeständigkeit, Lichtempfindlichkeit und Leichtlöslichkeit nur sehr schwer darzustellen. Es wurde aus dem Natriumsalz mit Silberacetat erhalten und krystallisierte aus der gelben, konzentrierten, alkoholischen Mutterlauge in gelblichen, unbeständigen Prismen, die in Alkohol sehr leicht löslich waren. Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat schied sich ein Silberspiegel ab, während die Lösung selbst gelb wurde. Auf dem Wasserbade wird die Lösung bald schwarz.

Die Salze der Alkaloide: Cinchonin, Cinchonidin, Chinin, Brucin, Morphin, Hydromorphin wurden durch inniges Verreiben äquimolekularer Mengen freier Säure und Base in einer Reibschale zubereitet. Das Cinchoninsalz bildet hierbei eine weiße, klebrige, allmählich erhärtende Masse, die sich sehr leicht in Wasser und Alkohol löst, aus dieser Lösung aber nicht unverändert zurückgewonnen werden kann. Nach Zusatz von Chloroform oder Äther zu der methylalkoholischen Lösung scheiden sich allmählich 1 cm lange und einige mm dicke, vierkantige Prismen aus, die sich in Wasser und Alkohol sehr schwer lösen, gegen Lakmus neutral reagieren und bei 210° schmelzen. Nach der Zersetzung dieser Krystalle mit Salzsäure wurde an Äther keine Tetrahydrobrenzschleimsäure abgegeben.

0,2078 g Sbst. : 0,4842 g CO_2, 0,1346 g H_2O,
0,2236 g Sbst. : 0,5195 g CO_2, 0,1369 g H_2O,
0,2148 g Sbst. : 13,1 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{24}H_{30}O_4N_2$	Ber.	C 70,2	H 7,37	N 6,83.	
Tetrahydrobrenz-					
schleimsaures	Gef.	63,55	7,24	7,01.	
Cinchonin.		63,37	6,85.		

Die analysierten Krystalle waren also weder ein Salz der Tetrahydrobrenzschleimsäure noch die freie Cinchoninbase.

Das unmittelbar durch Verreiben der Komponenten erhaltene Cinchoninsalz nimmt im direkten Sonnenlicht eine intensiv veilchenblaue Färbung an, die im dunkeln Exsiccator nach einigen Stunden wieder verschwindet und beim Belichten wieder auftritt. Das Cinchoninsalz ist also phototrop. In Lösung verschwindet die Phototropie des Salzes ganz. Die Lösung wird im Sonnenlicht allmählich nur dauernd braun. Auf Filtrierpapier hinterläßt nur die konzentrierte methylalkoholische Lösung des Salzes einen phototropen Fleck, während die Lösung in Wasser, Alkohol, Chloroform und deren Mischungen nur Flecke hinterlassen, die im Licht braun und im Dunkeln kaum blasser werden.

Das Cinchonidinsalz verhält sich ähnlich wie das Cinchoninsalz, nur ist es schwächer phototrop. Das Salz des Chinins ist nicht phototrop, färbt sich aber im Sonnenlicht hellbraun.

Die Salze des Morphins, Hydromorphins und Brucins sind photochemisch inaktiv. Das Brucinsalz verdient insofern eine besondere Hervorhebung, als es sich relativ leicht umkrystallisieren läßt. Wird nämlich eine konzentrierte methyalkoholische Lösung mit Äther, Aceton oder Chloroform versetzt, so krystallisieren runde, weiße Nadelbüschel aus, die die aus diesem Salz durch Schwefelsäure freigemachte

organische Säure dreht die Ebene des polarisierten Lichtes nach links.

4. Ester.

Der Methylester wurde einmal durch Reduktion des Brenzschleimsäuremethylesters[1]) nach Paal-Skita dargestellt. Als ich eine Lösung von Ester in Methylalkohol mit Wasserstoff und frisch bereitetem Palladiumschwarz schüttelte, verlief die Reduktion sehr schnell bis zur Aufnahme der theoretischen Menge von 2 Mol. Wasserstoff. Die Ausbeute war schlecht. Viel leichter zugänglich ist der Ester, wenn man nach der Vorschrift von E. Fischer[2]) arbeitet. 4 ccm konzentrierte Schwefelsäure wurden in 40 ccm Methylalkohol gelöst und in einem Kolben vier Stunden lang mit 4 g Tetrahydrobrenzschleimsäure auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Soda neutralisiert, mit Äther übergossen und solange mit Wasser versetzt, bis sich die Schichten klar trennten. Nach dem Verdunsten des getrockneten Äthers verblieb der Ester als schwach gelb gefärbtes Öl, das bei einem Barometerstand von 752 mm von 182—183° als wasserklares Destillat überging.

0,2310 Sbst.: 0,4676 CO_2; 0,1629 H_2O

$C_6H_{10}O_3$	Ber.	C 55,34	H 7,76
	Gef.	55,21	7,88.

Der Äthylester wurde ebenso wie der Methylester einerseits durch Hydrierung des Brenzschleimsäureäthyl-

1) Gennari, G. *24* (1) 259.
2) E. Fischer und Speier B. *28*, 1150, 3253 (1895).

esters[1]) durch vier Stunden langes Kochen der Säure mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und dem 10 fachen Volumen Äthylalkohol gewonnen. Nach der Fraktionierung lag sein Siedepunkt bei 195—197° unter 752 mm Druck:

0,2146 g Sbst.: 0,4569 CO_2; 0,1634 H_2O

$C_7H_{12}O_3$	Ber.	C 58,30	H 8,39
	Gef.	58,07	8,52

Der n-Propylester wurde nur nach der Methode von E. Fischer dargestellt; auch er ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die unter keinen Umständen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sein Siedepunkt liegt bei 212—215° (752 mm). Alle beschriebenen Tetrahydrobrenzschleimsäureester riechen unangenehm.

5. Chlorid.

Zur Darstellung des Chlorides wurden 5 g Tetrahydrobrenzschleimsäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphortrichlorid[2]) in einem, mit langem Steigrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach 10 Minuten war der ganze Kolben mit einem kohligen Schaum erfüllt, aus dem kein Amid gewonnen werden konnte.

5 g Säure wurden, wie es für die Darstellung des Brenzschleimsäurechlorids[3]) empfohlen wird, mit der fünffachen Menge frisch destillierten Thionylchlorids auf dem Wasserbade 30 Minuten lang gekocht. Aus dem

---

1) Malaguti, A. *25*, 276 (1838); Schiff, Taninari, B. *11*, 1840 (1878).

2) O. Aschan, B. *31*, 2344 (1898).

3) Weyl, Methoden II, 1276 (1911).

langen Steigrohr des Kölbchens entwichen Ströme von Schwefeldioxyd, während sich der Kolbeninhalt allmählich braun und schließlich schwarz färbte. Jetzt wurde das überschüssige Thionylchlorid auf dem Wasserbade abdestilliert und dann (wie bei dem Brenzschleimsäurechlorid) über freier Flamme destilliert. Unter ständigem Ansteigen des Thermometers zersetzte sich der Kolbeninhalt unter Ausstoßung eines dicken, stechenden Qualmes zu einer porösen, schwarzen Kohle. In der Vorlage kondensierten sich etwa 2 Tropfen einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich sehr schnell gelb färbten und während des Erkaltens verkohlten.

Gleichfalls negative Resultate erzielte ich, als ich das Thionylchlorid oder Phosphortrichlorid auf eine Lösung der Tetrahydrobrenzschleimsäure in Benzol oder Ligroin auf dem Wasserbade einwirken ließ.

Erfolg hatte ich erst, als ich folgendermaßen verfuhr: 5 g Säure wurden mit 25 g Thionylchlorid vom Sdpt. 80° in einem Eikolben mit Steigrohr so lange in einem Wasserbade auf 40° erwärmt, bis eine Gasentwicklung im Kolben einsetzte. Dann wurde durch Wasserkühlung dafür gesorgt, daß die Reaktion ganz mäßig verlief. Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde das Reaktionsprodukt noch zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann bei 40° im Vakuum vom überschüssigen Thionylchlorid befreit. Im Kolben verblieb eine schwarze, stechend riechende Flüssigkeit, die gleich auf das Amid und Anilid verarbeitet wurde. Wird die Temperatur nach dem Einsetzen der Reaktion ständig unter 40° gehalten, dann gelingt es auch, durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf die Tetrahydrobrenzschleimsäure zum

Chlorid zu gelangen. Zur weiteren Verarbeitung eignet sich dieses Säurechlorid besser als das mit Thionylchlorid dargestellte, weil es nur von der syrupartig abgeschiedenen phosphorigen Säure abgegossen zu werden braucht. Es ist aber auch schwarz und unrein.

6. Amid.

Das schwarze Säurechlorid wird tropfenweise unter Umrühren zu einer eisgekühlten, gesättigten Ammoniaklösung zugegeben, das trübe Reaktionsprodukt sechsmal mit Chloroform extrahiert und dieses nach dem Trocknen mit geschmolzener Pottasche auf dem Wasserbade abgedampft. Das Amid bleibt als eine eigentümlich nach Kräuterkäse riechende, weiße Krystallmasse zurück, die nach dem Umkrystallisieren weiße, glänzende, geruchlose Blättchen vom Schmelzpunkt 79° bildet. Wiederholte Analysen ergaben stets für Kohlenstoff zu große und für Wasserstoff zu kleine Werte.

Da ich annahm, daß das Amid durch die Zersetzungsprodukte des Tetrahydrobrenzschleimsäurechlorids verunreinigt sei, wurde es auch aus dem trockenen Ammoniumsalz nach A. W. Hofmann dargestellt.

4 g getrocknetes Ammoniumsalz wurden drei Stunden lang im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich im Bombenrohr ein rotbrauner Syrup vor, der bei ca. 40° strahlig krystallinisch wurde. Das Bombenrohr wurde nun 4 Stunden lang auf 230° erhitzt, und jetzt erstarrte die braune Flüssigkeit beim Erkalten nicht mehr. Sie wurde siebenmal mit Chloroform ausgezogen. Der Extrakt hinterließ beim Verdunsten des Chloroforms das gleiche, bei 79° schmelzende Amid wie oben. Auch die Analysen

gaben die gleichen Fehler. Erst nach der Destillation des Amids im Vakuum, wobei die Hauptmenge zwischen 137—140° unter 20 mm Druck als farbloses Öl überging, war das Amid völlig rein, schmolz bei 80° und lieferte stimmende Analysenwerte.

0,3022 g Sbst. : 0,5810 g CO_2, 0,2120 g H_2O
— 0,1179 g Sbst. : 12,7 ccm N (23°, 754 mm)
$C_5H_9O_2N$ Ber. C 52,14 H 7,88 N 12,18
Gef. 52,43 7,85 12,32

Das Amid wurde nun auch durch Hydrierung des Brenzschleimsäureamids dargestellt. Da das Brenzschleimsäureamid im Gegensatz zu dem Amid der Tetrahydrobrenzschleimsäure nach der Methode von A. W. Hofmann nicht darstellbar ist, mußte ich es über das Chlorid darstellen. 20 g Brenzschleimsäure wurden mit 100 g Thionylchlorid 30 Minuten lang auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht. Dann wurde das überschüssige Thionylchlorid abdestilliert, und die zurückgebliebene gelbe Flüssigkeit über freier Flamme destilliert. Die Hauptmenge ging bei 170° über.

Das gut gekühlte Chlorid wurde tropfenweise zu einem großen Überschuß von eisgekühlter, gesättigter Ammoniaklösung zugegeben und dann die trübe Reaktionsmasse mit Chloroform extrahiert. Durch Umkrystallisieren gewann ich das Brenzschleimsäureamid in großen, vierseitigen Prismen, die richtig bei 142° schmolzen.

10 g dieses Amids wurden in wässerig-alkoholischer Lösung mit 10 ccm einer 4 %igen Palladiumchlorürlösung im Wasserstoffstrom bis zur völligen Sättigung geschüttelt. Der Enteninhalt wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft und aus Äther umkrystallisiert.

Das hydrierte Amid stimmte in allem mit dem früher dargestellten Tetrahydrobrenzschleimsäureamid überein.

Das Amid ist in Wasser, Alkohol, Chloroform, Essigäther leicht, in Äther wenig löslich.

7. Anilid.

Rohes, schwarzes Tetrahydrobrenzschleimsäurechlorid aus Säure und Phosphortrichlorid wurden allmählich in die eisgekühlte Lösung von Anilin in Ligroin unter Umschütteln eingetragen und eine Zeitlang in der Kälte stehen gelassen. Dann wurde die rote Lösung vom Niederschlag abfiltriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Es blieb eine braune Schmiere zurück, die nach dreitägigem Stehen im Eiskeller einige Krystallisationszentren aufwies und jetzt durch Reiben mit einem Glasstab in den festen Zustand übergeführt werden konnte. Der so entstandene klebrige Krystallbrei wurde auf porösem Tonteller abgepreßt, in heißem Methylalkohol gelöst und solange mit heißem Wasser versetzt, bis eine Trübung eintrat. Beim Erkalten der Lösung schieden sich schöne, farblose Prismen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 60° schmolzen. Das geschmolzene Anilid läßt sich tief unterkühlen und krystallisiert aus der Schmelze nur mit sehr geringer Krystallisationsgeschwindigkeit. Es ist in Wasser und Ligroin schwer, in Äther, Chloroform, Essigäther, Aceton, Benzol usw. leicht löslich:

0,1346 g Sbst. : 0,3423 CO_2; 0,0827 g H_2O
— 0,1230 g Sbst. : 8 ccm N (20°, 747 mm)

$C_{11}H_{13}O_2N$	Ber.	C 69,35	H 6,85	N 7,31
	Gef.	69,07	6,87	7,40

Das gleiche Anilid wurde nach der Methode von Hofmann dargestellt, indem 6 g trockenes Anilinsalz im Bombenrohr drei Stunden lang auf 210° erhitzt wurden. Nach dem Erkalten fand sich im Rohr ein Syrup vor, der mit Chloroform extrahiert wurde. Durch Verdunsten der getrockneten Lösung erhielt ich, wie bei der vorhergehenden Darstellungsweise, einen harzigen Rückstand und aus diesem in gleicher Weise das bei 60° schmelzende Anilid. Schließlich wurde noch versucht, das Tetrahydrobrenzschleimsäureanilid durch Reduktion des Brenzschleimsäureanilids zu erhalten. Diesen Versuch gab ich aber auf, als bei der Reduktion nach Paal-Skita keine einheitlichen Produkte entstanden. Die Reduktion ging erheblich und ohne Stockung über die Absättigung zweier Doppelbindungen hinaus.

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe des Semikarbazons wurde bewiesen, daß das Oxymethylfurfurol von Kiermayer mit dem Oxymethylfurfurol von Fenton, das aus dem Brommethylfurfurol durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl erhalten wurde, auch dann identisch ist, wenn die von E. Erdmann behauptete Umlagerung durch Wärme ausgeschlossen bleibt.

2. Brom- und Chlormethylfurfurol lassen sich leicht nach der Methode von Paal-Skita reduzieren. Die Reduktion wurde in wässriger und alkoholischer Lösung quantitativ verfolgt. Sie ging in drei aufeinanderfolgenden Phasen mit verschiedener Geschwindigkeit von statten, wobei das Halogen zuerst reduziert wurde. Ganz reines Brommethylfurfurol ist entgegen den Angaben der Literatur farblos.

3. Es wurde eine einfache und bequeme Methode aufgefunden, die ermöglicht, halogenhaltige Körper nach Paal-Skita glatt zu reduzieren.

4. Unter den Hydrierungsprodukten der Oxymethylbrenzschleimsäure wurde Methylbrenzschleimsäure aufgefunden und damit festgestellt, daß in diesem Fall die Hydroxylgruppe eher reduziert wurde als das System konjugierter Doppelbindungen.

5. Durch Reduktion der Brenzschleimsäure wurde eine neue Tetrahydrofurankarbonsäure in krystallisierter Form gewonnen und durch Bestimmung verschiedener Konstanten, durch Darstellung und Analyse mehrerer Salze, Ester, des Chlorids, Amids und Anilids charakterisiert und mit der Brenzschleimsäure verglichen.

6. Die Salze der Tetrahydrofurankarbonsäure mit Cinchonin und Cinchonidin sind phototrop. Bisher waren echte Salze als Träger der Phototropie unbekannt. Aus der razemischen Tetrahydrofurankarbonsäure wurde über das Brucinsalz die links drehende Modifikation dargestellt.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Sorge, bin am 21. 7. 1887 als Sohn des evang. preußischen Staatsbürgers Ingenieur Richard Sorge in Baku im Kaukasus geboren.

In meinem 10. Lebensjahre siedelte ich nach Deutschland über und besuchte bis zum Oktober 1906 die Oberrealschule zu Berlin-Lichterfelde, die ich dann nach Erreichung der Primareife infolge einer seit 1903 bestehenden Hüftgelenkentzündung verlassen mußte. Nach zweijährigem Aufenthalt in einer orthopädischen Heilanstalt ließ ich mich Ostern 1909 an der Leipziger Universität als Student der Chemie immatrikulieren und arbeitete im chem. Institut bei Hantzsch bis zum Herbst 1910. Dann bezog ich, nachdem ich in Halle vor einer Kommission an den Franckeschen Stiftungen mein Abiturientenexamen bestanden hatte, die Universität in München, wo ich unter Piloty im Institut von A. v. Baeyer quantitativ arbeitete und beide Verbandsexamina bestand. Ostern 1912 kam ich nach Göttingen, arbeitete organisch im Laboratorium von Wallach und begann im November 1912 meine Dissertation bei Wienhaus, die ich mit Unterbrechung des Sommersemesters 1913 bis Pfingsten 1914 beendete. Am 15. Juli 1914 bestand ich das Rigorosum.